Zur chemischen Charakteristik der Malagaweine.

Ein Beitrag zur Beurteilung der Süss- und Südweine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde.

Einer hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 28. Juni 1898

von

Otto Leixl,

Nahrungsmittelchemiker aus Regensburg.

Regensburg.

Druck von J. Habbel.

Zur chemischen Charakteristik der Malagaweine.

Ein Beitrag zur Beurteilung der Süss- und Südweine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde.

Einer hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 28. Juni 1898

von

Otto Leixl,

Nahrungsmittelchemiker aus Regensburg.

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

Regensburg.

Druck von J. Habbel.

Nachstehende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Fakultät vorzulegen die Ehre habe, unternahm ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Hofrat Dr. A. Hilger.

Ich freue mich, hier Herrn Hofrat Dr. A. Hilger meinen wärmsten Dank aussprechen zu können, zu dem mich die freundliche Unterstützung und vielfache Anregung, die mir zu teil wurde, verpflichtet.

Zur chemischen Charakteristik der Malagaweine.

Ein Beitrag

zur Beurteilung der Süss- und Südweine.

Die Herstellung der Weine in südlichen Ländern, die fast für jedes Weinbaugebiet eigenartige Verhältnisse bietet, verlangt bei der Beurteilung dieser Produkte eine genaue Kenntnis der in der Heimat vorhandenen Verhältnisse und der dort gebräuchlichen Darstellungsmethoden.

In dieser Richtung einen Beitrag zu liefern, wurde auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers Herrn Hofrat Dr. A. Hilger, eine Studie über die bekanntesten aller Süssweine Spaniens „Die Malagaweine" unternommen, deren Ergebnisse unter Voranstellung einer Schilderung der landesüblichen Produktionen in folgendem dargestellt wurden.

Der Weinbau um Malaga reicht schon auf Jahrhunderte zurück, und vornehmlich sind es die direkt um Malaga liegenden Montes di Malaga, von denen die geschätztesten Sorten stammen; doch rechnet man zum Malaga-Distrikt noch die Weinberge nördlich bis Antequera, östlich bis Velez, Malaga und Montril und westlich bis Ronda. Die besten Lagen und Gewächse stammen von Pechos di Cartama, grössere Quantitäten aber erzeugt man gegenwärtig in Alhaurin, Alhaurniejo, Coin, Churriana, Torremolinos und Colmenar.

Der Export erfolgt fast ausschliesslich auf dem Seewege über Malaga. (Man schätzte die Jahrausfuhr aus diesem Hafen im Jahr 1882 auf ca. 240,000 Hektol.) Ueber die Herstellung dieser Weine hat schon E. List (1) mit Benützung des Werkes von Babo (2) eingehend referiert; P. A. Schmöller (3) bestätigt diese Angaben aus eigener Anschauung, und auch die Mitteilungen, die ich von pri-

vater Seite erhielt, decken sich hiemit, theilweise noch neues hinzufügend.

Von den gepflegten Rebensorten ist es eigentlich nur die Pedro Imienez-Rebe allein, welche für die besseren und besten Sorten in Betracht kommt und kleine weisse Beeren besitzt. Den Verheerungen, welche die Phylloxera anstellte, begegnete man, wie anderwo in wirksamer Weise dadurch, dass man amerikanische Reben pflanzte und auf diese die einheimischen Arten propfte.

Die Traubenlese findet je nach Jahrgang und Standort etwas abweichend, gewöhnlich von der zweiten Hälfte des August an statt.

Bis in die letzten Jahrzehnte hat nun Spanien beinahe ausschliesslich dunkle Süssweine — vinos di color — ausgeführt, welche von der einheimischen Bevölkerung selbst nicht konsumiert werden, und deren Herstellung eine künstliche, einzig auf der Welt dastehende ist. Als Ausgangspunkt haben wir trockenen vino seco, oder aus gewelkten Trauben bereiteten Süsswein — vino dulci — anzusehen,

A zu welchen nachher Beimischungen von gekochten und färbenden Zusätzen kommen.

Der eigentliche Repräsentant des feinsten süssen Malaga's ist jedoch hellfarbig (golden oder rothgolden) und stammt von der blaubeerigen sehr süssen Pedro Jimenez-Traube, welche entweder erst überreif geschnitten oder aber vor dem Pressen einige Tage an der Sonne liegen gelassen wird bis die Beeren etwas einschrumpfen und dadurch der Saft einen noch gesteigerten Süssigkeitsgehalt erreicht, welcher bei der Gährung nicht ganz in Alkohol umgesetzt werden kann. Dadurch wird der Wein natürlich süss.

B Die dunklen Malaga Weine werden erzeugt, indem man zu hellfarbigen, trockenen oder süsslichen Weinen (hier tritt die Qualität des Originalweins nicht in Vordergrund, da die Beimischungen den Hauptcharakter geben) Zusätze mischt, welche einerseits das Produkt versüssen, ihm auch den brenzlichen Geschmack, sowie die dunkle Farbe verleihen, anderseits dasselbe haltbar machen.

Als Färbeflüssigkeiten dienen die Arope, d. i. ein auf etwa $^1/_3$ eingekochter Weinmost, oder Saft ausgepresster, trockener Weinbeeren und die Color, welche durch Einkochen der Arope bis zur Caramelbildung und Auflösen des Produktes in Wasser und Most erhalten wird. Der Alkohol wird meist in Form von Weinbranntwein zugesetzt; da seit Aufhebung

des Handelsvertrages mit Deutschland die Einfuhr von Industrie-Alkohol aufgehört hat, findet solcher für Vinir-Zwecke in Spanien keine Verwendung mehr. Die Mischungsverhältnisse, in denen der Verschnitt stattfindet, sind verschieden, A. Zweifel (4) gibt an, dass auf 480 Liter Weinmischung 32—80 Liter Arope oder 16—32 Liter Color nebst dem nötigen Alkohol zugesetzt werden, und bemerkt, dass für den deutschen Markt dunklere Sorten hergestellt werden, als beispielsweise für den französischen. Dunkler Malaga nähert sich also mehr der drogue als dem wirklichen Naturwein.

C Andere Begleitprodukte zu Korrekturzwecken von Geschmack und Süssigkeitsgrad sind Vino maestro und Vino Tierno.

Der Vino maestro wird aus kaum angegohrenem Moste durch Abstellung der Gährung durch Alkohol bereitet, der Vino tierno durch Einmaischen stark getrockneter Trauben mit wenig Wasser, Keltern und Vergährenlassen hergestellt.

In den letzten 20 Jahren machte sich das Bestreben geltend, auch für den Export die Weine so zu liefern, wie sie aus dem Moste gewonnen werden können, und so kam es, dass jetzt die hellfarbigen Malagaweine die dunkleren zu verdrängen beginnen (seit den Veröffentlichungen von Alfred Zweifel im Jahre 1881/82).

Nicht unerheblich trug dazu die umfangreiche Fabrikation von Falsifikaten dunklen Charakters bei, denen die erschwerte Analyse der oft tintenschwarzen Produkte gewissermassen als Schutz diente.

Gewisse Eigentümlichkeiten hängen der Bereitungsweise natürlich immer noch an. Die Traubensorte ist ebenfalls die der Pedro Jimenez.

C I Auch hier ist für die Güte und den Wert des fertigen Weines erstens der Adel der Traube selbst, deren Reife und dann die rationelle und sorgfältige Bereitung des Weines und dessen Pflege und Entwicklung ausschlaggebend.

In der landesüblichen Weise werden die Trauben mit den Füssen zerstampft, ein Verfahren, das den Vorteil besitzt, die Kämme nicht zu zerquetschen. Der frisch abgepresste Saft zeigt, je nachdem die Trauben mehr oder minder eingetrocknet waren, eine Konzentration von 14—20° Baumé.

Die Dauer der Gährung des Mostes variert je nach dem Zuckergehalt des Mostes und der Temperatur des Gährraums; man überlässt den in den Fässern gährenden Most zunächst sich selbst.

Der erste Abzug von den Hefen erfolgt im November oder Dezember, der zweite vor Eintritt der Hitze, d i. im

April/Mai und nachher so oft, als die Abklärung des Weins und seine Entwicklung es als wünschenswert erscheinen lassen. Die Fässer zur Wiederaufnahme des abgezogenen Weins werden sorgfältig mit Wasser gereinigt und nicht mit Schwefel eingebrannt, auch findet kein Gypsen des Weines statt.

Nach einer anderen Methode werden einzelne Fässer vor dem Einfüllen stark eingeschwefelt und durch Einschütten kleiner Mengen neuen Mostes und heftiges Umschütteln ein sog. „vino soufré“ erzeugt, der alsdann in kleinen Mengen dem Hauptwein zugesetzt wird; man erwartet von ihm raschere und bleibendere Klärung des Gesammtweines. Nach und nach geht zwar der zuerst leicht bemerkbare Schwefelgeschmack wieder weg, aber nach Ansicht von Kennern dieses Verfahrens leidet der weiche Geschmack des Weines doch darunter.

Der Alkoholgehalt dieser nach vorgenannten Methoden vergohrenen Weine beträgt 13—15 Vol % (Gay Lussac); der verbliebene Zuckergehalt entspricht bei reichen Mosten bis 5° Beaume, bei ärmeren weniger; einen Einfluss übt hiebei selbstredend auch die Temperatur aus, bei der die Vergährung stattgefunden hat.

Jetzt ist die Zeit, von wo ab der Ausgleich im Alkoholgehalt und Süssigkeitsgrad durch allfällig nöthig werdenden Zusatz von reinem Weinsprit und süssem Pedro Jimenez vorgenommen wird. Es werden auf diese Weise verschiedene Geschmackstypen gewonnen, denn es ist

D im Allgemeinen bei den sog. Liqueur-Weinen nicht üblich, dieselben nach Jahrgängen, sondern nach bestimmten gleichbleibenden Qualitäts- und Entwicklungstypen heranzubilden und in den Handel zu bringen. In Händen, welche über grosse Lager verfügen und mehr die Qualität der Weine als andere Rücksichten im Auge behalten, wird durch Anwendung des sog. Solera Systems die höchste Stufe der gleichartigen hochentwickelten Qualitätsweine erzielt.

Die nötige Lagerung der fertigen Jung-Weine erfolgt in oberirdischen Räumen, sogenannten Bodegas und in hölzernen, nicht luftdicht verschlossenen Fässern, wobei

E der beständige Zutritt der freien, warmen Luft auf die Entwicklung des Weines einen hervorragenden Einfluss ausübt. Durch die dabei stattfindende Verdunstung geht zwar an Volumen bedeutend verloren (Hand in Hand damit steigert sich aber dessen Wert) und der Wein erlangt

dadurch mehr Körper, sowie durch den langsamen Oxydationsprocess den bei allen Malagaweinen so hoch entwickelten feinen Geschmack, das liebliche, aromatisch-harzige Bouquet und eine weiche vollmundige Abrundung wie sie kaum in dieser Vollkommenheit bei einem anderen Wein gefunden wird.

Es bedarf jahrelanges Verweilen in dem milden Klima, namentlich Andalusiens, um Malaga-Weine zu dieser vollen Entwicklung zu bringen. Die in der Jugend vorhandene Bernsteinfarbe, geht dabei in tiefere Färbung über, d. h. rötlich gelb, rotgolden.

Wie bei allen Erzeugnissen, mit berühmten Namen steht denselben eine Reihe von minderwertigen Produkten gegenüber und hauptsächlich sind es die vinos de color, welche aus irgend einem Weine mittelst Arope oder gar blos Zucker-couleur nachgemacht werden. Auch von den helleren Sorten existieren billigere und geringere Produkte in der Provinz Malaga, die man durch unfertig vergohrene oder durch Vermischen mit ungegohrenen Mosten (vino maestro) herstellt, und vermittelst starker Klärmittel rasch glanzhell und versandtfähig macht, jedoch wird hiebei lange nicht der milde feine Charakter erzielt, auch bleiban solche Weine nicht dauernd klar, abgesehen von ihrer geringen Qualität überhaupt.

Viele Nachbildungen kommen auch aus Jerez, Cadiz, P° Santa Maria, selbst aus Nordspanien, welche vielfach blos durch eingestellte Gährung süssgelassene Weissweine, eventuell mit etwas Arope gefärbt, vorstellen.

Zuweilen findet auch ein ganz minderwertiges Getränk durch Auskochen trockener Weinbeeren bereitet unter den Namen Malaga wegen seines billigen Preises Absatz. Es sind diess blosse Trockenbeerweine vins de raisins secs; welche nicht als Naturweine angesehen werden können,

F und bei deren Begegnen man unwillkürlich an den früher viel verbreiteten Glauben erinnert wird, als sei Malaga ein Kunstprodukt — eine drogue — für deren künstliche Zubereitung sogar in Büchern Recepte zu finden waren.

Beiläufig sei hier noch bemerkt, dass in Spanien „Produzent“ — Criador — nicht der Besitzer des Weinbergs genannt wird, sondern derjenige, der aus dem Urprodukte den fertigen Wein heranbildet.

Herrn Alfred Zweifel in Lenzburg verdanke ich die vorstehenden wertvollen Notizen über die Gewinnung der Weine in Spanien, und stellte mir derselbe auch in liebens-

würdigster Weise die später besprochenen Weine zur Verfügung, so dass ich mich verpflichtet fühle, ihm an dieser Stelle meinen besten Dank für sein Entgegenkommen und seine Unterstützung auszudrücken.

Die Methoden der Untersuchung, soweit sie hier Anwendung fanden, folgen zunächst.

I. Das specifische Gewicht und die Bestimmung des Alkoholgehaltes.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Weines sowohl, wie des alkoholischen Destillats wurde, entgegen den Bestimmungen der Reichsanweisung zur chemischen Untersuchung des Weines vom 25. Juni 1896, ausnahmslos eine genaue Mohr Westphalsche Waage (Sartorius) benützt; gibt ja auch E. Borgmann (5) die hiermit erzielten Resultate als „genaue" an. Die Destillation des Alkohols wurde teils mit 50 Ccm Wein ausgeführt, wie es seither gebräuchlich war, teils wurden, um eine zu hohe Erhitzung des wieder zur Verwendung kommenden Destillationsrückstandes zu vermeiden, zu 100 Ccm Wein 100 Ccm Wasser pipettiert und hievon genau 100 Ccm abdestilliert. In dem nun ebenfalls 100 Ccm betragenden Rückstande wurde nach der Abkühlung die Bestimmung des spezifischen Gewichtes vorgenommen; die gefundenen Zahlen stimmten stets gut mit dem aus dem spezifischen Gewichte des Weines und alkoholischen Destillats berechneten spezifischen Gewichte überein.

II. Extractbestimmung.

Der Extractbestimmung ist in den letzten Jahren besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden und dies mit allem Recht, denn ihr kommt in den Süssweinen neben der Ermittelung des Zuckergehaltes eine hervorragende Stelle zu. Der zuckerfreie Extract ist ein Hauptkriterium schon bei der Beurteilung der Weine überhaupt, umsomehr noch bei den uns hier interessierenden.

Aus diesem Grunde ist es auch nicht ratsam, vorschnell die eine Methode zu verlassen und eine andere dafür zu benützen, deren analysische Ergebnisse mit der früher angewendeten, nicht mehr verglichen werden können.

Abgesehen von den wenigen von Fresenius gewichtsanalysisch ermittelten Extractzahlen, beziehen sich alle auf

indirekte Bestimmung. Meistens wurde die Entgeistung des Weines im Wasserbade vorgenommen, vielfach aber diente auch der Destillationsrückstand, nach dem Wiederauffüllen aufs ursprüngliche Volumen, für die Bestimmung des specifischen Gewichtes; bei letzterer Ausführung zeigte jedoch ein Vergleich mit dem berechneten specifischen Gewichte, wie W. Fresenius (6) angiebt, immer geringere Zahlen. Die Veranlassung hiezu ist nach seiner Ansicht eine Zerstörung des Zuckers bei der Destillation. Ich habe durch den oben beschriebenen Wasserzusatz von der Destillation gut übereinstimmende Resultate erhalten.

Gegen die gewichtsanalysische Bestimmung des Extracts bei Süssweinen haben Halenke und Möslinger (7) schon eine Reihe von Gründen vorgebracht; neuerdings führt von Raumer (8) an, er sei bei seinen Versuchen zu der Ueberzeugung gekommen, dass bei den geringen zur Wägung gelangenden Extractmengen, der beim Eindampfen unvermeidliche Verlust an Glycerin durch Umrechnen auf 100 Ccm Wein recht beträchtliche Fehler ergeben kann.

Bei der jetzt allgemein üblichen indirekten Extractbestimmung — das spezifische Gewicht aus dem des Weines und alkoholischen Destillats berechnet — ist es durchaus nicht gleichgiltig, nach welcher von den gebräuchlichen Tabellen man schliesslich den Extract abliest.

Barth (9) bemängelt, dass bei den bekanntesten Tabellen, darunter auch die offizielle, Rohrzuckerlösungen zu Grunde gelegt sind und empfiehlt die Halenke-Möslinger'sche, da dieselbe von Most ausgeht und den thatsächlichen Verhältnissen viel näher kommt.

W. Fresenius (10) hat festgestellt, dass bei einem mehr als 8% betragenden Extractgehalte sich schon merkliche Uuterschiede zeigen, je nachdem man die Klosterneuburger, oder die Schulze-Ostermann'sche oder die Tabelle von Halenke-Möslinger benütze, im übrigen stimmten die Angaben der Klosterneuburger mit der offiziellen Tabelle (der kaiserlichen Normalaichungskommission) sehr gut überein. Ich habe in der Analysentabelle, wo angängig, die Extractwerte, nach sämtlichen Tabellen berechnet, eingefügt.

III. Bestimmung der Mineralbestandteile.

Die Ermittelung der Mineralbestandteile erfolgte durch direktes Eindampfen einer abgemessenen Menge und Veraschung des erhaltenen Extracts mit kleiner Flamme. Der hohe Zuckergehalt ist hier besonders hinderlich, so dass ich alle möglichen Kunstgriffe anwendete, um dem starken Auf-

blähen und Übersteigen der Kohle zu begegnen; als recht gut hat sich das Bestreichen der Schaalenwände mit Vaseline erwiesen, wodurch ein Anlegen der Kohle an der Wandung vermieden wird; das Zerreiben, Auslauchen mit Wasser und abfiltriren muss aber trotzdem vorgenommen werden.

Die flüchtigen und freien Säuren wurden nach der Reichsmethode bestimmt.

IV. Polarisation.

Die Ausführung der Polarisation wurde bei den hellen Malagaweinen mit den nach der amtlichen Anweisung vorbereiteten Weinen vorgenommen; bei den dunklen meist nur durch Fällen mit Bleiessig beziehungsweise Natriumcarbonat ohne vorherige Neutralisation und Entgeistung. Die Inversion ist bei letzteren mit 20% Salzsäure von 1,1 specifischem Gewicht bei 10 Minuten langem Erhitzen im Wasserbade ausgeführt. Bei den hellen Weinen gelangten 50 Ccm Wein mit 5 Ccm 1% Salzsäure durch halbstündiges Einhängen im kochenden Wasserbade zur Inversion. Die dunklen Sorten machten manchmal mehr Bleiessig nötig, manchmal auch die Anwendung von Tierkohle; ein Wein liess sich trotz aller Bemühungen nicht entfärben.

Zur Vornahme der Vergährung ist der neutralisierte und vom Alkohol befreite Wein bis zu einem Gehalt von ca. 6% Zucker verdünnt, und mit gut ausgewaschener Bierhefe versetzt worden. Nach beendeter Gährung erfolgte die Einengung zum ursprünglichen Volumen und die weitere Behandlung mit Bleiessig und Natriumcarbonat in der üblichen Weise. Wo angängig wurde im 220 mm Rohr polarisiert, bei Anwendung eines Halbschattenapparates; die dunklen Weine liessen aber oft nur die Benützung eines 100 mm Rohres zu.

Zur Ausführung der Inversion hat Barth (11) neuerdings empfohlen, 20 Minuten lang mit 2% Oxalsäure im Wasserbade auf 70° zu erwärmen.

V. Bestimmung der Schwefelsäure und schwefligen Säure.

Schweflige Säure wurde, wo vorgenommen, in der üblichen Weise bestimmt.

Bei der Fällung der Schwefelsäure zeigte sich ein hoher Zuckergehalt trotz Verdünnung manchmal sehr störend, indem das Baryumsulfat trotz 24stündiger Digestion noch durchs Filter ging. Nach vielfachen Versuchen fand ich im geschlämmten Quecksilberoxyd ein geeignetes Mittel dies zu verhindern.

Ein geringer Zusatz davon ermöglicht ein rasches Abfiltrieren ohne einen Verlust oder eine Gewichtsvermehrung hervorzurufen, wie dies zur Kontrolle vorgenommene Versuche mit Natriumsulfatlösung durch genaue Uebereinstimmung erwiesen.

VI Bestimmung der Phosphorsäure.

Die gewichtsanalysische Ermittelung des Phosphorsäuregehaltes hat ebenfalls schon zu zahlreichen Versuchen Anlass gegeben und namentlich in neuester Zeit sind wieder vielfache Beobachtungen hierüber mitgeteilt worden.

Man hatte früher (12) einfach in der erhaltenen Asche die Phosphorsäurebestimmung vorgenommen, und nur, wenn der Rückstand alkalische Reaktion nicht besass — ein allerdings seltener Fall — unter Beigabe von Soda und Salpeter eingedampft und verkohlt. Mittlerweile nun hat die Reichskommission dieses letztere Verfahren allgemein vorgeschrieben, da ohne diese Zusätze leicht ein Verlust an Phosphorsäure durch Reduktion zu Phosphor und Verflüchtigung desselben möglich ist.

Bei hohem Zuckergehalt der Weine ist aber die erhaltene Kohle so voluminös und schwer verbrennlich, dass die völlige Veraschung nicht nur sehr zeitraubend wird, sondern durch den bedeutenden Gasverbrauch und die Abnützung, welche die Platinschaalen erleiden, sich ziemlich kostspielig gestaltet.

Es ist daher ganz begreiflich, dass eine Reihe von Vorschlägen sich mit der Beseitigung des Zuckers beschäftigen, und dies entweder durch Oxydation oder durch Gährung zu erreichen suchen.

Den ersten und kürzeren Weg haben F. Glaser und R. Miehle (13) eingeschlagen, indem sie den Wein mit Salpetersäure nahezu eintrockneten und schliesslich durch Zugabe von concentrierter Schwefelsäure und starkes Erhitzen die gebildete Oxalsäure und die übrigen organischen Substanzen zerstörten.

In der unter Benützung von Phenolphtalein neutralisierten Flüssigkeit wurde die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Molydänmethode bestimmt.

Ein im Laboratorium von Fresenius (14) nach dieser Art ausgeführter Versuch gab ein befriedigendes Resultat.

Neuerdings sind W. Thörner und R. Uster (15) ebenfalls hierauf zurückgekommen, verwenden aber nur Salpetersäure, und fällen in der neutralisierten Flüssigkeit nach Zusatz von Ammoniak und Ammoncitrat direkt mit Magnesiamischung.

Die von ihnen bekanntgegebenen Resultate, denen auch Vergleichsbestimmungen der nach den Reichsmethoden behandelten Weine gegenübergestellt wurden, lassen ersehen, dass nach letzterer stets um geringes höhere Zahlen erhalten werden, so dass die Differenzen nennenswert nicht genannt werden können. Dies bestätigt auch von Raumer (16), der unter Anwendung des von Glaser und Miehle angewendeten Verfahrens nach der Citratmethode durchschnittlich 3 bis 6 Milligramm pro 100 Ccm weniger Phosphorsäure erhalten hat, als nach der Molybdänmethode.

Meine eigenen Aufzeichnungen hierüber sind die folgenden:

Malaga	Reichsmethode		nach Glaser u. Miehle		
	Pyrophosphat in 50 Ccm.	Phosphorsäure in 100 Ccm.	Pyrophosphat in 50 Ccm.	Phosphorsäure in 100 Ccm.	
1jähr.	0,0120	0,0153	0,0121	0,0153	+ Faktor 1.2751
2jähr.	0,0140	0,01885	0,0135	0,017214	
3jähr.	0,0204	0,02611	0,0204	0,02611	
4jähr.	0,0168	0,0214	0,0166	0,0204	

Die etwas längere Zeitdauer beanspruchende Vergährung des Zuckers vor der Phosphorsäurebestimmung ist von Fresenius (17) in Vorschlag gebracht worden. Barth (18) hingegen scheidet hier wieder aus, indem er erst Weine mit mehr als 5% Zucker der Vergährung unterwirft, die mit einem geringeren Zuckergehalt aber wie gewöhnliche behandelt. Zu dem Zwecke impft er jene nach der Entfernung des Alkohols mit einer Spur Weinhefe, und dampft nach beendeter Vergährung der Flüssigkeit mit der Hefe, unter Zugabe von ca. 1,5 grm Soda und 0,5 grm Salpeter auf 200 Ccm angewendeten Wein, zur Trockne ein, verascht wie üblich und fällt die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. Als Faktor wendet er nicht den offiziellen von 1,2751 sondern 1,278 an.

Wenn noch Bedenken bestanden gegen die Vermehrung des Phosphorsäuregehaltes durch den der Hefe, so scheinen sie hiedurch nahezu ausgeschlossen; bei besonders peniblen Arbeiten könnte übrigens immer, wie v. Raumer (16) vorgeschlagen, in einer der verwendeten Hefe proportionalen Menge die Phosphorsäurebestimmung getrennt vorgenommen und zur Korrektur der Analyse benützt werden.

Auch der Chlorgehalt wurde in einigen Weinen festgestellt nach Vorschrift der amtlichen Anweisung.

VII. Bestimmung des Stickstoffs.

Die Resultate der Stickstoffbestimmung in den Weinen der Tabelle II Nr. 15 bis 19 incl. dürften nicht ganz einwandfrei sein, da nur 25 Ccm. Wein direkt in Schott'schen Kolben mit Phosphorschwefelsäure verbrannt wurden, doch habe ich bei Nr. 20 bis 23 nach den Angaben von E. List (19) grössere Mengen (100 Ccm) verwendet, und zuvor den Zucker durch Vergährung beseitigt. Die vergohrene Flüssigkeit wurde direkt in Kolben eingedampft und verbrannt.

VIII. Der Zucker in den Süssweinen und dessen Bestimmung.

Die erhöhte Bedeutung, welche die Zuckerbestimmung in den Süssweinen naturgemäss zukommt, veranlasste mich zur eingehenden Prüfung der bisher angewandten analysischen Methoden.

Im Frühjahre 1884 berief das kaiserliche Gesundheitsamt eine Kommission von auf dem Gebiete der Weinuntersuchung hervorragend thätigen Sachverständigen, um deren Vorschläge entgegenzunehmen und einheitliche Methoden für die Beurteilung des Weines aufzustellen.

Man einigte sich bei diesen Beratungen dahin, dass die Berechnung des nach Allihn'schen und Soxhlet'schen Verfahren reduzierten Kupfers als Dextrose zu erfolgen habe. Eine Vorbereitung des Weines für die Analyse sollte nur insoferne eintreten, als stark gefärbte Weine bei hohem Zuckergehalte mit Bleiessig entfärbt und mit Soda alkalisch gemacht werden sollten.

Im Laufe der Jahre hatte sich nun die Unzulänglichkeit dieser Auffassung, namentlich mit Bezug auf die Extraktrestberechnung, in schwer wiegender Form geltend gemacht; besonders auch mit Hinweis auf die bekannte Thatsache, dass der Zucker, der in der Traube ursprünglich aus mehr Dextrose als Lävulose besteht, mit zunehmender Reife zum Invertzuckerverhältnis übergeht. Da nun Lävulose ein geringeres Reduktionsvermögen gegen alkalische Kupferlösung als Dextrose besitzt, so fällt der berechnete Gesamtzucker und damit auch der Extraktrest natürlich hier stets höher aus. A. Hilger (20) hob 1894 die Notwendigkeit hervor, bei Süssweinen den Zucker als Invertzucker zu berechnen und forderte zur allgemeinen Einführung dieser Norm auf. Desgleichen empfahl A. Bornträger (21) in seiner Kritik der Zuckerbestimmungen die Zugrundlegung des Invertzuckers bei der Weinanalyse. Es folgten die Erfahrungen

und Aeusserungen erfahrener Oenochemiker, die ebenfalls einstimmig verlangten, dass der Zucker des Weines stets als Invertzucker zu berechnen sei. Schliesslich gelangte auch in die vom Bundesrat (Juni 1896) angenommenen Vorschriften zur chemischen Untersuchung des Weines die Invertzuckerbestimmung zur Aufnahme, gleichzeitig mit einer Anleitung zur Vorbereitung des Weines für die Zuckerbestimmung.

Eine Reihe von in der Folge gemachten Beobachtungen stellten nun fest, dass wir es bei Süssweinen nicht mit reinem Invertzucker, aus gleichen Teilen Dextrose und Lävulose bestehend, zu thun haben, sondern, da Dextrose schneller vergohren wird als Lävulose, stets mit einem mehr oder minder erheblichen Ueberschusse der Letzteren.

R. Kayser (22) teilte schon 1887 einige Analysen von Süssweinen mit, in denen er mehr Lävulose als Dextrose gefunden hatte, so war das Verhältnis von Lävulose zu Dextrose bei einem hellen Malaga 8 : 4; im Anschlusse hieran sprach er die Vermutung aus, es könne hiedurch leicht ein nach beendeter Gährung stattgehabten Rohrzuckerzusatz nachgewiesen werden, da dieser dem Weine als Invertzucker erhalten werde.

König (23) sowie Barth (24) wiesen auf die Unterschiede hin, welche erhalten werden, wenn der Zucker eines Weines insgesamt als Invertzucker, statt getrennt als Lävulose und Dextrose bestimmt wird; denn da die Lävulose ein geringeres Reduktionsvermögen gegen alkalische Kupferlösung besitzt als die Dextrose, so werden beim Ueberwiegen der ersteren stets geringere Werte erhalten, als wenn Invertzucker vorhanden wäre. Barth (25) gab auf der Landshuter Versammlung bekannt, dass nach seinen Erfahrungen in Süssweinen mit 3—3½ grm zuckerfreiem Extract in 100 Ccm der Fehler, wenn die Lävulose etwa um 3 grm in 100 Ccm die Dextrose übersteige, ca. 0,3 grm ausmache, sich aber in dem Maasse verkleinere, als sich die Lävulose der Dextrosenmenge nähere; erhebliche Differenzen seien ihm nur bei ganz alten Weinen mit 5—7% zuckerfreiem Extrakt vorgekommen.

Jedenfalls ist aber der Einfluss genügend, um bei Aufstellung der Extrakt-Rest-Zahl unter Umständen einen Ausschlag zu geben.

Für die Feststellung des Dextrose-Lävuloseverhältnisses kommt nun als eine der ältesten Methoden diejenige von Sieben (26) in Betracht, welche auf Zerstörung der Lävulose mit 6fach Normalsalzsäure durch 3stündiges Erhitzen im Wasserbade und Bestimmung des Zuckers vor und

nach dieser Operation beruht; hierbei soll Dextrose unverändert bleiben.

Dammüller (27) dagegen findet $1^1/_2$stündiges Erhitzen für ausreichend, macht aber zugleich die Beobachtung, dass sich auch Dextrose mit zersetzt und der Grad dieser Umwandlung von der Menge der anwesenden Lävulose abhängig ist. Wichmann (28) endlich erklärt alle Methoden, die auf der Zersetzung der Lävulose durch Säuren beruhen, für unbrauchbar.

Da nun auch bei Anwesenheit von Rohrzucker, die ja immer im Auge zu behalten ist, wo es sich um die Untersuchung von Wein handelt, eine Komplikation eintreten würde, indem dieser zuerst invertiert, dann die Lävulose des entstandenen Invertzuckers wieder mit zerstört und hiedurch eine das Endergebnis beeinflussende einseitige Dextrosenvermehrung erhalten würde, so dürfte dieses Verfahren nicht weiter in Betracht gezogen zu werden verdienen.

Als das meistverbreitete Verfahren zur Bestimmung des Dextrose- und Lävulosegehaltes dürfte nun jenes genannt werden, das die Hilfe der optischen Drehung heranzieht, bei gleichzeitiger Feststellung des Gesamtzuckers auf chemischem Wege. O. Neubauer (29) hatte 1887 gefunden, dass die damals angenommene spezifische Drehung — 106° für Lävulose unrichtig war und auf Grund eingehender Versuche dieselbe zu — 100° angenommen. Der gleichzeitig von ihm aufgestellten Gleichung zur Berechnung von Lävulose und Dextrose muss der Gesamtzuckerwert eingesetzt werden, den er auf titrimetrischem Wege mit Fehling'scher Lösung ermittelte. Seine Untersuchungen über die spezifische Drehung der Lävulose zu — 100° werden von Roessler (30) bestätigt, der die früheren Angaben auf Verwendung unreiner Lävulose zurückführt.

Ueber die Empfindlichkeit lävulosehaltiger Flüssigkeiten beim Eindampfen berichtet A. Bornträger (31) und schlägt zur Vermeidung von Fehlern vor, die Polarisation erst einen Tag später vorzunehmen. Barth (32) spricht sich sogar gegen die Anwendung des optischen Verfahrens bei Süssweinen aus, in denen das Verhältnis wesentlich verschiedener als im Invertzucker ist.

Diesen Einwand sucht König (33) zu entkräften, sowie auch den weiteren, den Barth gegen die Neubauer'sche Formel erhebt, in welcher er die spezifische Drehung der Dextrose nicht zu + 53,1, sondern zu + 52,5, und die der Lävulose zu — 95,5, statt zu — 100 geändert hat. König erkennt aber die Neubauer'schen Zahlen als zutreffend an und berechnet bei Linksdrehung eines Weines die Dextrose,

indem er die Drehungsgrade vom Gesamtzucker abzieht, und die Differenz durch 1,531 dividiert. Durch Abzug der so erhaltenen Dextrose vom Gesamtzucker findet er die Lävulose.

Eingehende Beobachtungen haben auch ferner Seyda und Woy (34) über die Verwendung des optischen Verfahrens angestellt und gelangten zu den Ergebnissen, dass bei Zugrundelegung des auf Dextrose berechneten Gesamtzuckerwertes, wie es Neubauer that, der entstandene Fehler 0,94—1,66 % ergibt, während bei Einsetzung des Invertzuckerwertes nur noch Differenzen bis zu 0,41 % erhalten würden. Verfasser polarisieren bei 20°, und berechnen nach der Formel

$$x = \frac{0{,}3268\ (a - 0{,}18376\ p)}{0{,}51056}$$

$$y = a - x$$

wobei a die gefundene Gesamtzuckermenge,
p die Polarisationsgrade,
x Dextrose und
y Lävulose
bedeuten.

Uebrigens geben Seyda und Woy selbst zu, dass, indem die berechnete Dextrose und Lävulose der thatsächlich vorhandenen sehr nahe kommt, der Fehler gegenüber anderen Bestimmungsmethoden nur verkleinert, nicht aber aufgehoben wird. Dabei ist die Einhaltung der Beobachtungstemperatur genauestens nötig, da eine Abweichung von nur 0,2 % schon deutliche Verschiebungen im Endergebnisse hervorrufen kann.

Meine eigenen Beobachtungen bei Anwendung der optischen Zuckerbestimmung, welche mit 5 verschiedenen hellen Malagaweinen — die Vorbereitung der Weine für die Polarisation wurde nach dem Reichsverfahren durchgeführt — ausgeführt wurden, ergaben bei Berechnung des reduzierten Kupfers als Invertzucker:

				nach Kjeldahl		nach Neubauer		nach König		nach Seyda und Woy		nach Halenke-Möslinger	
Malaga	Polarisation	Extrakt*) zuckerfreier	Invertzucker	Dextrose	Lävulose	Dextrose	Lävulose	Dextrose	Lävulose	Dextrose	Lävulose	Dextrose	Lävulose
I	6,16	3,026	16,004	6,13	9,56	6,44	9,58	6,429	9,575	6,485	9,519	6,166	9,838
II	6,28	3,35	16,12	6,253	10,078	6,34	9,78	6,42	9,7	6,52	9,6	6,16	9,96
III	6,53	4,56	17,87	7,35	10,21	7,40	10,34	7,4	10,34	7,10	10,67	7,119	10,751
IV	7,71	4,74	20,68	8,8	11,83	8,47	12,21	8,47	12,21	8,36	12,32	8,135	20,68
V	8,43	4,91	23,15	10,03	12,88	9,615	14,53	9,68	13,47	9,33	13,82	8,212	14,938

*) aus Invertzucker und dem Extrakt nach Tabelle Halenke-Möslinger.

Bei der Landshuter Versammlung der freien Vereinigung bayr. Vertreter der angewandten Chemie brachte Barth den Antrag ein, wenn das titrimetrische Verfahren absolut vermieden werden soll, die Berechnung des Lävulose- und des Dextrosegehaltes in der Weise vorzunehmen, dass bei Feststellung des Gesamtzuckers als Invert-Zucker nach Allihn-Meissel oder Kjeldahl unter Anwendung der Polarisation und nach den Angaben von Halenke-Möslinger vorgegangen werden solle. Diese berechnen nach der $L = \frac{0{,}525\ S + a}{1{,}48}$ und $D = S - L$ Formel, wobei S den Gesamtinvertzucker L Lävulose und D Dextrose bedeutet, a sind linkswinkelgrade für 100 mm Rohr bei 15° C Temperatur. Zum Vergleiche habe ich in vorstehender Tabelle auch hiernach berechnet. Somit geht aus allen vorgenannten Arbeiten hervor, dass ein absolut genaues Ergebnis nicht erhalten wird, ja bei der grossen Empfindlichkeit der Lävulose gegen Temperaturerhöhung die äusserste Genauigkeit und Vorsicht nötig ist.

Auch Barth (35) will die Dextrose- und Lävuloseberechnung in Verbindung mit der Polarisation nur bedingt zugelassen wissen, nämlich nur in Weinen bis zu einem Gehalt von 3—$3^1/_2$ höchstens 4 grm zuckerfreiem Extrakt in 100 Ccm, da hier die Resultate noch gut zutreffend, höher hinauf aber ungenau seien; es bestätigt dies wieder meine eigenen Beobachtungen, wenn man die in der Tabelle angegebenen Zahlen für den Extraktrest mit vergleicht.

Mein Augenmerk war nun vor Allem auf die Vorschläge von Barth (36) und Kjeldahl (37) gerichtet, von denen der erstere zur Ermittelung des Dextrose- und Lävulosewertes die Kombination der Methoden Soxhlet-Sachsse mit Allihn vorschlägt, der letztere für die Bestimmung der Zuckerarten überhaupt das Fehling Trommer'sche Verfahren entsprechend modifiziert.

Zunächst wurde hinsichtlich des Barth'schen Vorschlages der Versuch gemacht, das titrimetrische Verfahren von Soxhlet durch ein gewichtsanalytisches zu ersetzen.

Es gelang dies auch insoferne, als bei den Versuchen mit reiner Dextrose- bezw. Lävuloselösung von bekanntem Gehalte und Mischungen derselben der Zucker zunächst nach Allihn bestimmt und aus dem gefundenen Werte die Anzahl der zur Reduktion von 50 cc Fehling'scher Lösung nöthigen Anzahl cc der Zuckerlösung berechnet wurden, unter der Annahme, dass 50 cc Fehling'scher Lösung von 0,247 Invertzucker, bezw. 0,2975 Dextrose bezw. 0,2372 Lävulose reduziert werden.

Wenn z. B. 25 cc Zuckerlösung nach Allihn 294 mg Kupfer reduzieren, entsprechend 160,2 mg Invertzucker, so entsprechen nach der Gleichung $160{,}2 : 25 = 247{,}0 : x$, $x = 38{,}54$ cc Zuckerlösung = 50 cc Fehling'scher Lösung, und thatsächlich stimmten die durch Titration gewonnenen Zahlen genauestens mit den berechneten überein, indem in diesem Falle 38,49 cc Zuckerlösung gebraucht wurden, was einem Invertzuckergehalte von 16,04 entspricht.

Dagegen gelang es nicht, auch das Sachsse'sche Verfahren in ein gewichtsanalytisches umzuwandeln, da hierzu die Aufstellung ganz neuer Tabellen nötig gewesen wäre für die Reduktionswerte der alkalischen Quecksilberjodidlösung, bei Anwendung im Ueberschuss und annähernd 1% Zuckerlösung; ausserdem hätte die weitere Behandlung des ausgeschiedenen Quecksilbers durch Dekantieren, Waschen, Trocknen und Wägen erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

Die Schattenseiten der Unbeständigkeit der Sachsse'schen Quecksilberjodidlösung, welche bei zuverlässigen Arbeiten vor jeder Verwendung neu hergestellt oder doch eingestellt werden muss, ist zur Genüge bekannt; dazu kommen die von keinem Fachmann bestrittenen Thatsachen, dass die titrimetrischen Zuckerbestimmungsverfahren nach Soxhlet und Sachsse der Vorsichtsmassregeln doch unendlich viele bedürfen (Einflüsse der Grösse und Oberfläche der Gefässe, in den die Reduktionen ausgeführt werden, Zeitdauer des Erhitzens, Ende der Reaktion u. dergl.) welche Fehlerquellen für die Befunde stets einschliessen.

Barth (38) machte in Landshut Mitteilung, dass er die Umwandlung der maassanalytischen Zuckerbestimmung nach Sachsse in ein gewichtsanalytisches Verfahren ins Auge gefasst habe und sich mit Versuchen beschäftige, um dies, ähnlich wie bei der alkalischen Kupferlösung nach Kjeldahl zu ermöglichen. Die Schwierigkeit liege hauptsächlich in der Flüchtigkeit des abgeschiedenen Quecksilbers, so dass erst eine Ueberführung desselben in eine beim Kochen nicht flüchtige Verbindung (etwa Sulfid) nötig sei.

Was nun das Verfahren von Kjeldahl betrifft, so spricht vor Allem der Umstand empfehlend dafür, dass ein und dieselbe Kupferlösung für alle Bestimmungen benutzt werden kann.

Die mit Malagaweinen vorgenommenen Analysen wurden genau in der von Kjeldahl angegebenen Weise unter Verwendung titrirter Natronlauge ausgeführt. Die Vorbereitung der Weine zum Zwecke der Durchführung der verschiedenen Zuckerbestimmungs-Methoden geschah stets in folgender Weise:

50 cc Wein wurden mit 50 cc Wasser verdünnt, bei der Temperatur des Wasserbades genau neutralisiert, auf $^1/_4$ des Volumens eingedampft, rasch abgekühlt und mit 5 cc basischer Bleiacetatlösung (in der Konzentration des Präparates des deutschen Arzneibuches) versetzt. Diese Mischung wurde nun mit 10 cc einer in der Kälte gesättigten Natriumsulfatlösung vermischt, etwa 5 grm feines Specksteinpulver zugesetzt, geschüttelt und soviel Wasser zugefügt, dass die Zuckermengen nicht mehr als 1% betrugen.

Diese so vorbereitete Mischung klärte sich nach kurzer Zeit und lieferte ein vollkommen für die Reduktion geeignetes Filtrat. (Die orientierende Zuckerbestimmung, um annähernd den Gehalt an Zucker in den Weinen kennen zu lernen, ging selbstverständlich voraus.)

Die ersten Versuche wurden mit einem rotgoldenen Malaga des Handels angestellt und fand ich:

Invert-Zucker nach Allihn		15,858
nach Soxhlet-Sachsse Dextrose	7,18	
nach „ „ Lävulose	8,78	15,92
nach Kjeldahl Dextrose . .	7,204	
nach „ Lävulose . .	8,58	15,754

Im Weiteren gelangten die von der Firma A. Zweifel in Lenzburg und Malaga zur Verfügung gestellten Weine „5 Malagatypen“, sowie solche jüngere Weine, die sich noch nicht zum Versand eignen, zur Untersuchung, von deren Ergebnis die folgende Tabelle die Zahlen für die Gesamtzuckerbestimmung als Invertzucker nach Allihn, sowie getrennt als Lävulose und Dextrose, sowohl nach Kjeldahl, als nach Soxhlet-Sachsse vergleichend wiedergibt.

A. Zweifel rotgold Malaga	Jahres Alter	Angewandte Verdünnung für die Kjeldahl Bestimmung	Milligramm gewonnenes Kupfer in Mittel: 15 Ccm Fehlinglösg. u. 5 Ccm Weinlösg.	Milligramm gewonnenes Kupfer in Mittel: 50 Ccm Fehlinglösg. u. 25 Ccm Weinlösg.	% nach Kjeldahl: Dextrose	% nach Kjeldahl: Lävulose	% nach Kjeldahl: Gesamtzucker	% nach Allihn: Invertzucker	% nach Soxlet-Sachsse: Gesamtzucker	% nach Soxlet-Sachsse: Dextrose	% nach Soxlet-Sachsse: Lävulose	Verbrauch an Ccm Weinlösg. x = 25 zu: 40 Ccm Sachsselg.	Verbrauch an Ccm Weinlösg. x = 25 zu: 50 Ccm Fehlinglg.	Verhältnis v. Dextrose Lävulose nach Kjeldahl
prima	5—6 jähr.	10=250	61	303	6,13	9,56	15,69	16,004	15,99	6,575	9,416	16,11	38,54	1:456
superior	8—10 „	10=260	61 15	303,8	6,253	10,078	16,331	16,12	16,27	6,173	10,107	15,6	38,3	1:1,77
extra	10—15 „	10=250	68,7	337,1	7,35	10,21	17,56	17,87	17,68	7,38	10,3	12,6	33,66	1:1,389
excelsior	üb. 20 „	10=250	73,8	375,6	8,8	11,83	20,63	20,68	20,71	9,49	11,22	12,6	29,85	1:1,344
reservador	v. 1820	10=250	86, 1	346,4 *)	10,03	12,88	22,91	23,15	23,21	10,78	12,42	11,3	6,67	1:1,284
	1 jähr.	10=200	79	397,7	5,96	9,478	15,438	16,091						1:1,55
	2 „	10=200	84,4	405,5	4,624	12,811	17,155	17,34						1:2,77
	3 „	10=200	86,65	417	8,844	9,144	18,288	18,408						1:1,067
	4 „	10=20	72,3	354,8	6,076	9,06	15.174	15,068						1:1,49

*) mit bloss 20 Ccm Weinlösung.

Die Berechnung der Analysenresultate erfolgte unter Verwendung der Gleichungen Kjeldahl's zur Bestimmung zweier Zuckerarten nebeneinander und zwar

$$\text{für Dextrose} = x = \frac{nl - L}{n\left(\frac{l}{d} - \frac{L}{D}\right)} \text{ u. für Lävulose} = y = \frac{nd - D}{n\left(\frac{dD}{lL}\right)}$$

wobei d bezw. l denjenigen Mengen Dextrose bezw. Lävulose entsprechen, welche aus den Kjeldahl'schen Tabellen für die unter Verwendung von 15 Ccm Fehling'scher- und 5 Ccm Weinlösung erhaltenen Kupfer-Mengen abgelesen wurden. D und L beziehen sich auf die Verwendung von 50 Ccm Fehling'scher- und einer vielfachen (n) Menge Weinlösung — hier meist 25 Ccm (n = 5). Der für x bezw. y erhaltene Wert gibt die in der geringst angewendeten Menge Weinlösung — hier stets 5 Ccm — enthaltene Zuckermenge in Milligram an, und muss zur Feststellung des % Gehaltes noch durch Multiplikation mit 20 und dem Verdünnungsfaktor auf 100 Ccm Wein berechnet werden, z. B. bei Malaga superior wurden erhalten als Mittelzahlen:

für 15 Ccm Fehling'sche Lösung und 5 Ccm 26fach verdünnten Wein (10 + 250) 61,15 mgr Kupfer entsprechend	29,475 mgr Dextrose = d 32,99 „ Lävulose = l
für 50 Ccm Fehling'sche Lösung und 25 Ccm verdünnten Wein (n = 5) 303,8 mgr Kupfer entsprechend	150,28 mgr Dextrose = D 162,78 „ Läbulose = L

Hiernach berechnet sich

$$x = \frac{5 \times 32{,}99 - 162{,}78}{5\left(\frac{32{,}99}{29{,}475} - \frac{162{,}78}{150{,}28}\right)} = 12{,}025$$

und unter Rücksichtnahme auf die angewandte Menge Weinlösung, sowie die vorgenommene Verdünnung × 20 × 26. = 6,253% Dextrose

$$y = \frac{5 \times 29{,}475 - 150{,}28}{5\left(\frac{29{,}475}{32{,}99} - \frac{150{,}28}{162{,}78}\right)} = 19{,}382$$

= 10,078% Lävulose

= 16,331% Gesamtzucker

Solange nun bei der Reduktion mit einer vielfachen Menge Weinlösung bezw. Fehling'scher Lösung geringere Kupfer-Mengen erhalten werden, als sich durch Multiplikation der aus 50 Ccm Weinlösung erhaltenen Kupfermenge mit n ergeben, rechnet sich das Dextrose-Lävulose-Verhältnis nach obigen Formeln glatt aus, indem nur positive Werte erhalten werden; sobald aber diese berechnete (n) Kupfermenge kleiner als die gefundene ist, ergibt die eine Gleichung stets einen negativen Wert.

Die folgende Tabelle soll dies zur übersichtlichen Anschauung bringen.

Malaga	Kupfer aus 5 Ccm Weinlösung	gefundenes Kupfer des 5 fachen	berechnet Kupfer des 5 fachen	Resultat	Verdünnung	Dextrose-Lävulose Verhältnis.
prima	61	303	< 305	+	25 fach n = 5	1 : 1,56
superior	61,15	303,8	< 305,75	+	26 fach n = 5	1 : 1,77
extra	68,7	337,1	< 343,5	+	25 fach n = 5	1 : 1,389
excelsior	73,8	375,6	> 369	—	25 fach n = 5	1 : 1,344
reservado	86,1	346,4	> 344,4	+	25 fach n = 4	1 : 1,284
1 jährig	79,1	397,7	> 395,5	—	20 fach n = 5	1 : 1,55
2 „	84,4	405,5	< 432	+	20 fach n = 5	1 : 2,77
3 „	86,65	417	< 433,25	+	20 fach n = 5	1 : 1,067
4 „	72,35	354,8	< 361,75	+	20 fach n = 5	1 : 1,49

Es liegt somit hier eine Schattenseite des Kjeldahl'schen Verfahrens. Aufgefallen ist mir vor allem, dass regelmässig, wenn das Resultat für x negativ ausfiel, hier, sowie bei y stets viel höhere Zahlen erhalten wurden, und zwar glaube ich auf Grund der nach Allihn bezw. Soxhlet-Sachsse gefundenen Werte aussprechen zu dürfen, dass die berechneten Zuckermengen — wenn eine Gleichung sich negativ ausrechnet — genau das Doppelte der wirklich vorhandenen betragen; ausserdem stellt dann der für y erhaltene Wert nicht die Lävulose, sondern die Gesamtzuckermenge vor, von dessen Hälfte die für x erhaltene und halbierte (—) Dextrose abgezogen wird; als Rest bleibt dann die Lävulose über.

	gefunden nach Kjeldahl		korrigiert			gefunden n. Allihn	gefunden nach Soxhlet-Sachsse		
	Dextrose	Lävulose	Dextrose	Lävulose	Gesamtzucker	Invertzucker	Gesamtzucker	Dextrose	Lävulose
Malaga excelsior	— 17,615	+ 41,27	8,807	11,83	20,637	20,68	20,71	9,49	11,22
do. 1 jährig	— 11,92	+ 30,876	5,96	9,478	15,438	16,096	—	—	—

Von Interesse wäre es nun gewesen, der Ursache dieses Rechnungsfehlers auf die Spur zu kommen, doch liessen sich genaue Anhaltspunkte nicht ermitteln; es schien mir anfangs

als ob 1,35 die unterste Grenze des Dextrose-Lävulose-Verhältnisses wäre, bis zu welcher sich keine Rechnungsschwierigkeiten finden, doch steht dem entgegen eine Verhältniszahl von 1,067 und 1,284 mit positivem und andererseits von 1,55 mit negativem Resultat.

Einen nicht unbedeutenden Einfluss hat jedenfalls die Konzentration der Weinlösung, von der es abhängt, welche Flüssigkeitsmenge für n angewendet werden soll.

Gleichzeitig habe ich auch die Beobachtung gemacht, dass ein peinlich genaues Arbeiten notwendig ist; jedes Abweichen von den gegebenen Verhältnissen ist von grossem Einflusse; die Kontrollanalysen dürfen nur Differenzen von höchstens 0,2 Milligram aufweisen, da sie sonst bei dem vierfachen Umrechnen unmöglich zur Aufstellung von Mittelzahlen benützt werden können, denn in Anbetracht der ohnedies geringen Kupfermengen, die mit 5 Ccm Weinlösung erhalten werden, wird das rechnerische Schlussergebnis wesentlich beeinflusst. Um grössere Wägungssahlen und damit weniger empfindliche Fehler zu erhalten, ist schon des öfteren vorgeschlagen worden, das erhaltene Kupferoxydul nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser, Alkohol und Aether bei 120° C. zu trocknen und nach dem Erkalten zu wägen; ich suchte deshalb auch hier Vergleichszahlen zu bekommen und bestimmte in einigen Analysen sowohl das Gewicht des Kupferoxydul, als nach dem Glühen und Durchsauchen von Luft auch das des erhaltenen Kupfers, und dann erst nach Reduktion mit H. das Kupfer.

Die folgende Tabelle gibt die gefundenen Originalzahlen:

gefundenes Kupfer	Kupferoxyd		Kupferoxydul		angewendete Ccm Weinlösung
	gefunden	auf Kupfer berechnet	gefunden	auf Kupfer berechnet	
77,7	87,9 88,0	77,7 78,8	97,7	77,7	5
378,8	428,05 428,15	378,8	476,4 476,6	378,8	25
84,2	105,2	84,025	94,5	83,925	5
405,5	507,8	405,59	456,7 456,8	405,64	25
61	76,5	61,1	68,9	61,19	5
303	379,4 379,5	303,075	341,5	303,28	25
86,65	108,6	86,74	97,8	86,85	5
417	522,5 522,1	417,17	469,8 469,6	417,14	25

Die Reduktion des Kupferoxyds zu Kupfer führte ich im Wasserstoffstrome aus, jedoch bei den II. Bestimmungen vorliegender Tabelle mit Leuchtgas, ohne wie ersichtlich, grössere Differenzen als sonst bei Kontrollbestimmungen erhalten werden, zu erzielen. Das reduzierte Kupfer hatte völlig normales Aussehen. Vor der Verwendung hatte ich das Leuchtgas zuerst eine mit Bleiessig gefüllte Waschflasche passieren lassen.

Fahrnsteiner (39) hatte zur Reduktion des Kupferoxyduls Methylalkohol empfohlen und lässt im Kohlensäure-Strom erkalten unter Benützung von Asbeströhrchen. Die von ihm erzielten Resultate sind ja ganz gute, aber der zur Verwendung kommende Apparat ist doch komplizierter als ein einfacher Kipp'scher Wasserstoffapparat, so dass ich einen nennenswerten Gewinn in dieser Methode nicht finden kann.

Auch Bremer (40) hat sich mit Verbesserungen beschäftigt und die Verwendung von Goochtiegeln vorgeschlagen, die er wegen der grösseren Oberfläche für geeigneter sowohl zur Oxydation, als zur Reduktion hält. Die sehr vielen analytischen Belege seiner Arbeit weisen zwar die völlige Brauchbarkeit des Verfahrens nach, andererseits steht dem aber entgegen, dass bei Ausführung zahlreicher Analysen dasselbe doch als unbequem empfunden wird, und dass es ebenfalls Asbest benötigt. Die Beschaffung eines solchen völlig geeigneten Asbest's ist eine Anforderung, die immer schwerer zu erfüllen ist. Ich verwendete besten langfaserigen Asbest, der zerschnitten je 3mal 24 Stunden mit konzentrierter Salpetersäure, dann nach dem Auswaschen mit Wasser mit Natronlauge in der Konzentration behandelt wurde, wie sie die Fehling'sche Lösung besitzt. Nach dem Waschen und Trocknen zeigten die damit gefüllten Rohre noch eine Abnahme bis 3 milligram, so dass sie zunächst nur zu Orientierungsanalysen verwendet werden konnten, und erst nach 10—12maliger Verwendung ging die Gewichtsabnahme auf die gestellte Grenze von 0,2 milligram herab; es ist somit immer noch ein genügend grosser Fehler bei der Analyse zu gewärtigen. Schon C. Killing (41) zeigte übrigens, dass die Röhrchen selbst nach 6maliger Benützung, sowohl durch die heisse Fehling'sche Lösung, als durch die zum Lösen des Kupfers benützte Salpetersäure nicht unbeträchtliche Gewichtsabnahme erleiden; er sprach sogar die Vermutung aus, dass in nicht ferner Zeit mangels eines geeigneten Asbestes überhaupt ein anderer Zuckerbestimmungsmodus eingeführt werden müsse. Dies alles gab mir Veranlassung, auf die gänzliche Vermeidung des Asbeströhrchens

bedacht zu sein, obwohl es auch bisher an Vorschlägen hiezu nicht gefehlt hat.

Scheibler (42) bereits hatte die Verwendung von Papierfiltern empfohlen und Kupferoxyd nach dem Auswaschen und Trocknen durch Veraschen des Filters im offenen Tiegel in Kupfer übergeführt; ebenso ging Nihoul (43) vor, nahm jedoch zur Oxydation Salpetersäure.

Grünhut (44) behauptet nun hiezu, dass die Oxydation mit Salpetersäure erst nach mehrmaliger Behandlung vollständig sei; meine eigenen Resultate fielen auch stets zu nieder aus, indem derselbe Wein $\frac{97,4}{97,5}$ bezw. $\frac{474,8}{474,8}$ milligramm Kupferoxyd gab statt 97,7 bezw. 476,4.

Ein neuer Vorschlag ging von Lehmann (45) aus, der zur schnellen Bestimmung des Zuckers — ursprünglich im Harn — ein titrimetrisches Verfahren anwendete. Zu diesem Zwecke füllt man nach der in der üblichen Weise vorgenommenen Reduktion auf ein bestimmtes Volumen auf und misst nach dem Absetzen des Kupferoxyduls in einer abgehobenen Menge Flüssigkeit das nicht verbrauchte Kupfer zurück; selbstredend geht eine Kupferbestimmung in der Fehling'schen Lösung voraus.

Die Titration erfolgt unter Zugabe von Jodkalium, Schwefelsäure und Stärke-Lösung mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfat nach der Gleichung

$$2\ Cu\ S\ O_4 + 4\ K\ J = 2\ Cu\ J + 2\ J + 2\ K\ S\ O_4$$

und entsprechen somit 2 Atome Kupfer 2 Atomen Jod.

Zur Ausführung der Titration wurde unter Anwendung der von Kjeldahl verwendeten Lösungen und Kautelen reduziert, die Flüssigkeit direkt nach dem Kochen auf das Doppelte in einer Massflasche verdünnt und nach dem Erkalten aufgefüllt. 100 Ccm der geklärten Flüssigkeit ($= {}^1/_2$) werden abpipettiert und nach Zugabe von K J., $H_2\ SO_4$ und Stärke das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfat gemessen.

Der Kupfergehalt der Fehling'schen Lösung wurde in 10 Ccm nach entsprechender Verdünnung festgestellt.

Von dem verwendeten Thiosulfat entsprach 1 Ccm = 0,12688 Jod = 0,06335 Kupfer. Die Fehling'sche Lösung enthielt in 15 Ccm eine 20,7 Ccm, $^1/_{10}$ Thiosulfat entsprechende Menge Kupfer demnach in 50 Ccm eine 69,0 Ccm Thiosulfat entsprechende Menge Kupfer.

Zur Bindung des vorhandenen Jods wurden verbraucht bei Anwendung von 5 Ccm Weinlösung und 15 Ccm Fehlings-Lösung 8,4 Ccm Thiosulfat und bei Anwendung von 25 Ccm

Weinlösung und 50 Ccm Fehlings-Lösung 9,2 Ccm Thiosulfat, beidesmal übereinstimmend im Kontrollversuch.

Es berechnet sich somit der Gehalt auf reduziertes Kupfer mit 77,92 bezw. 378,633 milligram, während in demselben Wein unter Benützung von Asbeströhrchen nach Kjeldahl 77,7 bezw. 378,8 milligramm Kupfer gefunden worden waren.

Die Resultate sind jedoch auch hier keineswegs als genaue zu betrachten, da die Konzentration der Thiosulfatlösung gegenüber den geringen Mengen Kupfer noch zu gross ist; denn schon bei Annahme eines Minderverbrauches von nur 0,05 Ccm, $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung verringert sich das berechnete Kupfer von 77,92 auf 77,6, ein Beweis, dass das ganze Verfahren hier als ungeeignet ausser Acht gelassen werden muss, wenn man nicht etwa $^1/_{20}$ normale Lösung und Pipetten verwenden will, die noch $^1/_4$ Ccm abschätzen lassen.

Endlich hat noch Stiegler (46) eine Kupferbestimmungsmethode empfohlen, durch welche die reduzierte Kupferoxydul-Menge festgestellt werden soll. Es wird letzteres nach dem Auswaschen bei Gegenwart von Salpetersäure mit chromsaurem Kali oxydiert, die Chromsäure durch Eisenoxydul-Ammoniumsulfat reduziert und letzteres mit Chamäleon zurücktitriert. Zum Abfiltrieren wird ein Asbestfilter verwendet und sollen die Resultate sehr genau ausfallen. Ich halte diese Art der Bestimmung für zeitraubender, als jede andere und habe sie nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

Die Erfahrungen, die ich mit den verschiedenen Zuckerbestimmungen gemacht habe, möchte ich dahin zusammenfassen, dass die nach der Kjeldahl'schen Methode erzielten Resultate nicht befriedigt haben, da die Differenz der zwischen Lävulose und Dextrose vorhandenen Reduktionsverhältnisse in den angewendeten Konzentrationen — und andere werden sich nicht ermöglichen lassen — zu unbedeutend sind, um eine exakte Bestimmung davon zu erhalten, hierin kann wie aus den ganzen Ausführungen zu ersehen ist, auch die exakteste Wägung oder sonstige Ermittelung des reduzierten Kupfers nichts verbessern. Uebrigens hat sich auch Barth in Landshut in ähnlicher Weise geäussert.

IX. Sind Dextrine oder Pentosen in den Süssweinen speziell den Malagasorten vorhanden.

Um Aufschluss über die Anwesenheit von Dextrinen zu erhalten, wurde eine grössere Menge Wein (250 Ccm) mit essigsaurem Kupfer unser Zusatz von 1 % Essigsäure nach

vorheriger Neutralisation und Entfernung des Alkohols im Wasserbade reduziert. Die Anwendung einer alkalischen Lösung war wegen des Einflusses, den eine solche auf Dextrine beim Erwärmen ausübt, nicht ratsam.

Nach dem Abfiltrieren des reduzierten Kupfers wurde der Ueberschuss desselben unter Zugabe von etwas Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gefüllt und das eingeengte Filtrat mit konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, um so eventuell vorhandenes Dextrin in Traubenzucker überzuführen. Die neutralisierte Flüssigkeit wurde auf ihr Verhalten gegen alkalische Kupferlösung geprüft, ohne jedoch ein positives Resultat zu erhalten.

Eine Fällung mit Alkohol nahm ich in der Weise vor, wie sie Künnmann (47) zur Gewinnung der Honigdextrine versuchte, doch auch hier liess sich die Abwesenheit von Dextrin konstatieren. Da nun sowohl bei dem eben erwähnten, als bei dem vorher beschriebenen Verfahren der Zuckergehalt sehr belästigte, so schritt ich zur Vergährung des Weines.

Zur Verwendung kamen je 50 Ccm neutralisierter vom Alkohol befreiter Wein, mit gleichviel Wasser verdünnt, sowie zur Kontrolle der Gährkraft der Hefe eine sterilisirte Dextrose-Lävuloselösung, etwa derselben Konzentration wie die Weine sie zeigten und welche mit Nährsalzen, bestehend aus Ammonphosphat, Ammontartrat und Kaliumsulfat versetzt war.

Die Gährung nahm ich im Pasteur Kolben vor und zwar für den einen Versuch, A, unter Verwendung von Bierhefe, aus einer Münchener Brauerei stammend, für den anderen, B, mit Weinhefe, aus einer Reinkultur.

Nach beendeter Gährung wurde ein Theil der filtrierten und vom Alkohol befreiten Flüssigkeit von A für die Polarisation vorbereitet. Dieselbe war $\pm$ 0. Der andere Teil, welcher direkt nach dem alkalisch machen, mit Fehling'scher Lösung behandelt, keine Reduktion mehr zeigte, wodurch die volle Vergährung erwiesen war, wurde in der vorher besprochenen Weise mit Salzsäure am Rückflusskühler behandelt und nach 2 Stunden neutralisiert und neuerdings auf seine Reduktionsfähigkeit geprüft, ebenfalls ohne Resultat.

Die mit Weinhefe vorgenommenen Lösungen B verhielten sich genau ebenso und kann deshalb für die untersuchten vier Malagasorten (prima, extra, superior und excelsior) die völlige Abwesenheit von Dextrinen behauptet werden.

Tollens (48) untersuchte nach seiner Phloroglucin-Salzsäuremethode eine Anzahl von Weinen auf die Gegenwart

von Pentosen. Er zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass in den gewöhnlichen Weinen häufig Pentosen vorhanden sind und in der That ist das Vorkommen von Arabinose und Xylose im Wein sehr erklärlich, da die Pektinsubstanzen der Beerenfrüchte nach den Untersuchungen von Troup De Haas und Tollens stets Pentosen enthalten.

Malagaweine waren bisher nach dieser Richtung nicht untersucht worden. Ich bediente mich deshalb zum Nachweise und zur eventuellen Bestimmung des von E. Bauer (49) modifizierten Verfahrens, unter genauester Einhaltung aller von ihm vorgeschriebenen Kautelen. 500 Ccm Malaga wurden nach dem Entgeisten im Bauer'schen Apparat der Destillation mit Salzsäure unterworfen und das unter möglichster Abhaltung der Luft mit Soda neutralisierte Destillat, nach Zusatz von Chlorkalium, mit essigsaurem Natron und Phenylhydracin behandelt. Wägbare Mengen von Furfurolphenylhydracin konnten jedoch nicht erhalten werden, obwohl das Destillat für sich Anilinacetat rötete, also Furfurol vorhanden war.

Es finden sich nun in Lehrbüchern verschiedentliche Angaben darüber, dass auch Monosaccharide unter Umständen mit konzent. Salzsäure Furfurolreaktion geben. Ich habe deshalb eine Lösung reiner Dextrose und Lävulose, von der annähernden Konzentration, wie sie der untersuchte Malaga zeigte, der gleichen Behandlung, wie den Wein, unterworfen, und thatsächlich im Destillat eine Reaktion auf Anilinacetat von derselben Intensität wie beim Malaga erhalten.

Die Anwesenheit des Zuckers stört somit die Genauigkeit, weshalb ich denselben bei einem weiteren Versuch durch Vergährung des neutralisierten, vom Alkohol befreiten und verdünnten Weines beseitigt habe. Die neuerdings vorgenommene Destillation des zum ursprünglichen Volumen eingeengten Weines gab keine Furfurreaktion mehr, so dass die Abwesenheit von Pentosen im Malaga angenommen werden darf.

Die Resultate der von mir untersuchten Malagaweine lasse ich nun folgen und füge die Analysen von Fresenius bei:

№	Spezifisches Gewicht	Polarisation			Alkohol	Extrakt			Mineralbestandteile	Säure	
		direkt	nach der Inversion	nach der Vergährung		Windisch	Klosterneuburg	Halenke-Möslinger		Gesamt	Flüchtige
A. Dunkle Malagaweine											
1	1,0686	—7,9	—7,9	+0	12,81	—	22,95	23,23	0,413	0,468	0,16
2	1,1013	—6,4	—6,4	+0	9,27	—	30,27	30,64	0,6	0,622	0,132
3	1,0812	+1,8	+1,8	+1,5	11,42	—	25,80	26,11	0,52	0,607	0,132
4	1,0635	—5,7	—5,7	+0	12,08	—	22,09	22,31	0,42	0,48	0,181
5	1,0520	—6,9	—	—	13,28	19,00 gewog	—	—	0,37	0,38	—
6	1,0403	—6,0	—	+0	13,15	—	15,02	15,18	0,37	0,41	—
7	1,0405	—3,85	—3,85	+0	14,34	—	15,92	16,11	0,55	0,532	—
8	1,0469	—4,66	—4,38	+0	11,76	—	16,82	17,01	0,39	0,57	—
9	1,0462	—5,8	—5,8	+0	13,31	—	17,34	17,53	0,47	0,547	0,185
10	1,0406	—9,0	—9,0	+0	16,07	16,58 gewog	—	—	0,36	0,45	—
11	1,0411	—4,0	—3,49	+0	13,92	—	16,37	16,55	0,30	0,35	—
12	1,0502	—8,32	—9,12	+0	14,26	18,93 gewog	—	—	0,44	0,457	—
13	1,0721	—8,24	—6,0	—0,94	10,16	23,26 gewog	—	—	0,31	0,472	—
B. Helle Malagaweine											
14	—	—6,17	—	—	12,77	20,8	—	21,07	0,5717	0,69	0,2556
15	1,0509	—6,17	—6,17	+0	14	18,79	—	19,03	0,352	0,39	0,1272
16	1,05349	—6,28	—6,33	+0	13,3	19,23	—	19,49	0,3548	0,465	0,1104
17	1,0643	—6,53	—6,52	+0	13,52	22,15	—	22,43	0,432	0,5625	0,1644
18	1,0766	—7,71	—7,66	+0	12,65	25,09	—	25,42	0,4464	0,6225	0,15
19	1,08726	—8,43	—8,34	+0	12,08	27,7	—	28,06	0,494	0,4575	0,1644
20	1,0566	—6,72	—6,72	+0	9,85	18,87	—	19,11	0,3684	0,255	0,078
21	1,0579	—7,2	—7,26	+0	12,81	20,23	—	20,49	0,378	0,24	0,0528
22	1,059	—7,26	—7, 7	+0	13,52	20,75	—	21,02	0,3808	0,28	0,036
23	1,049	—6,24	6,24	+0	13,52	18,24	—	18,48	0,356	0,3975	0,1284

Das Bestreben auch für die Beurteilung der ausländischen Weine und speciell der Süssweine allgemein gültige Normen aufzustellen, ähnlich wie solche unser Weingesetz für die deutschen Weine präzisiert hat, hat bereits zu zahlreichen Besprechungen Veranlassung gegeben.

Bei den Schwierigkeiten aber, die einer allgemeinen Fassung entgegenstehen, hat man die durch List (52) seinerzeit aufgestellten Grenzzahlen zur Beurteilung echter konzentrierter Süssweine entsprechend erläutert, da ja schon die eigentümliche Herstellung der Süssweine, welche fast für

Zucker als Dextrose direkt	Zucker als Dextrose nach der Inversion	Zucker als Invertzucker direkt	Zucker als Invertzucker nach der Inversion	Zuckerfreier*) Extrakt	Glycerin	Phosphorsäure	Chlor	Stickstoff	Kalium Disulfat im Liter	Bemerkungen
analysiert von W. Fresenius.										
18,27	18,64	19,84	19,6	3,49	0,23	0,0352	—	—	0,0656	—
23,92	23,8	24,86	24,76	5,78	0,23	0,0533	—	—	0,1934	—
19,44	19,68	0,46	20,73	5,38	0,28	0,0444	—	—	0,122	—
18,26	17,48	19,20	18,35	3,11	0,14	0,033	—	—	normal	—
16,02	—	16,67	—	—	0,17	—	—	—	—	—
12,50	—	13,00	—	2,18	0,46	0,038	—	—	0,0913	—
—	13,08	—	13,58	2,53	0,5	0,0549	—	—	0,3401	—
14,03	13,57	14,8	14,32	2,20	0,4	0,0376	—	—	normal	—
12,96	13,05	13,58	13,67	3,86	0,54	0,0491	—	—	0,1892	—
12,02	—	12,5	—	—	0,97	0,046	—	—	—	—
13,32	—	13,85	—	2,70	0,42	0,0307	—	—	0,087	—
15,02	—	15,62	—	—	0,56	0,0454	—	—	0,0887	—
18,77	—	19,52	—	—	0,71	0,0519	—	—	0,0907	—
der Firma A. Zweifel.										
15,16	—	16,173	—	5,527	—	0,03	—	—	—	—
—	—	16,004	—	3,026	0,4817	0,0275	0,0086	0,035	—	Prima
—	—	16,12	—	3,35	0,7577	0,0245	0,00964	0,04	—	superior
—	—	17,87	—	4,56	0,9166	0,0385	0,00989	0,042	—	extra
—	—	20,68	—	4,74	0,91657	0,0459	0,01261	0,042	—	exelsior
—	—	23,15	—	4,91	0,6946	0,0477		0,0434	—	reservador
—	—	16,096	—	3,014	—	0,0153	—	0,01632	—	1jährig
—	—	17,34	—	3,15	—	0,01885	—	0,02204	—	2 „
—	—	18,408	—	2,612	—	0,026	—	0,03536	—	3 „
—	—	15,068	—	3,412	—	0,0214	—	0,03517	—	4 „ **)

*) Aus Invertzucker und Extrakt nach Halenke-Möllinger berechnet.
**) Armer abnormer Jahrgang.

jedes Gebiet eine andere ist, es unmöglich macht, alle in einer Gruppe zusammenzufassen.

Die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie hat es deshalb auf ihrer XVI. Jahresversammlung in Landshut für gut gefunden, dem Antrag ihres Vorsitzenden Herrn Hofrat Dr. A. Hilger auf Grund der Vorschläge von Barth und Fresenius dahin zuzustimmen, dass die Charakteristik der Weine von Land zu Land aufgestellt werde, da eine Begutachtung eines ausländischen Weines nur unter Berücksichtigung der im

Ursprungslande üblichen und erlaubten Herstellungsart erfolgen dürfe.

Daraus geht hervor, dass wir an der Hand zuverlässigen analytischen Materials den Charakter der einzelnen Weine studieren und hierauf unsere Anforderungen begründen müssen.

Meine eigenen Erfahrungen veranlassen mich, hinsichtlich der Menge der einzelnen Weinbestandteile zu einigen Bemerkungen.

Zunächst verstehen wir gewöhnlich unter Süssweinen, solche Weine, welche mehr als 4 grm Zucker in 100 Ccm enthalten; solche, welche 8 grm Zucker nicht übersteigen, könnte man, wie bei Borgman-Fresenius angegeben, noch halbsüsse benennen. Gleichzeitig weisen diese Weine einen meist geringeren Gehalt an Gesamtsäure auf, während der der flüchtigen Säuren oft eine Höhe erreicht, die wir bei unseren Landweinen als „stichig" beurteilen würden; endlich zeichnet die ganze Gruppe ein stets hoher Gehalt an Alkohol aus.

Das Spriten, das jedoch meist mit Weinbranntwein ausgeführt wird, ist landesüblich und erblicken wir hierin keine Fälschung mehr, solange kein Uebermass von Alkohol zugesetzt wird, ebensowenig wie in den verschiedenen zur Anwendung kommenden Konzentrationsverfahren, ohne welche ein so hoher Zuckergehalt, wie ihn die besprochenen Weine aufweisen, gar nicht erzielt werden könnte. Es sind sowohl das Einkochen der Moste, als das Mitvergähren von Trockenbeeren, Zusatz von Trockenbeerenessenzen als auch Unterbrechung der Mostgährung Operationen, die den Zuckergehalt erhöhen. In der Verwendung von Rohrzucker oder Melassen, Kolonialsyrup und Verwandtem vor oder nach der Gährung müssen wir aber unter allen Umständen eine unstatthafte Manipulation erblicken.

Ein Urteil über den durch Gährung entstandenen Alkohol ist uns nur durch Feststellung der Glycerinmenge im Weine möglich; nach den Beschlüssen der in Stuttgart zusammengetretenen Kommission für Weinuntersuchung, sollen in einem nicht zu früh gespritetem Weine mindestens pro 100 Ccm 6 grm Mostgährungsalkohol vorhanden sein. Die folgende Darstellung zeigt die in den hellen Malagaweinen gefundenen Glycerinmengen, sowie die Berechnung der für 100 grm Alkohol treffenden Mengen Glycerin und des durch Mostgährung entstandenen Alkohols.

№	in 100 Ccm Wein sind			auf 100 grm Alkohol trifft Glycerin	Invert-zucker.
	Alkohol	Glycerin	Gährungs-alkohol*)		
	11,77	0,8	11,57	6.79	18,25
1	12,81	0,23	3,285	1,79	19,84
2	9,27	0,23	3,285	2,48	24,86
3	11,42	0,28	4,00	2,45	20,46
4	12,08	0,14	2,00	1,158	19,20
5	13,28	0,17	2,43	1,27	16,67
6	13,15	0,46	6,57	3,505	13,00
7	13,34	0,5	7,14	3,74	13,58
8	11,76	0,4	5,73	3,4	14,8
9	13,31	0,54	7,73	4,05	13,58
10	16,07	0,97	13,85	5,41	12,50
11	13,92	0,42	6,00	3,01	13,85
12	14,26	0,56	8,00	3,906	15,62
13	10,16	0,71	10,14	6,97	19,52
14	14	0,4817	6,88	3,44	16,004
15	13,3	0,7577	10,82	5,69	16,12
16	13,52	0,9166	13,09	6,77	17,87
17	12,65	0,9166	13,09	7,24	20,68
18	12,08	0,6946	9,92	5,75	23,15

*) Aus Glycerin durch Multiplikation mit $\frac{100}{7}$ berechnet.

Wir ersehen hieraus den erheblichen Spritzusatz bei 1, 2, 3, 4, 5, die einen hohen Zuckergehalt aufweisen, und mit Heranziehen des Gehaltes an Mineralbestandtheilen und Phosphorsäure bekommen wir auch den erwünschten Aufschluss über die Herstellung.

Der Zucker und Extrakt bilden gewissermassen ein unzertrennliches Ganzes bei der Süssweinanalyse.

Die getrennte Feststellung des Dextrose- und Lävulosegehaltes ist nicht nur bei grösseren Zuckermengen überhaupt wegen der sich durch Invertzuckerberechnung ergebenden Fehler im allgemeinen, sondern beim Ueberwiegen der Lävulose um mehr als 3 grm in 100 Ccm über die Dextrose im besonderen nötig, wie es von Barth (53) vorgeschlagen wurde, und muss zunächst mangels anderer Bestimmungsmethoden in der bisher üblichen Weise vorgenommen werden. Durch die Kenntnis des Dextrose- und Lävulosegehaltes sind wir in der Lage herauszufinden, ob der Wein durch direkte Vergährung des Mostes hergestellt ist, oder nachträglich einen Zusatz von Trauben oder Traubenextrakt erfahren hat; in ersterem Falle ist Lävulose bedeutend überwiegend, in letzterem Falle die Dextrose.

Auch der Gesamtzuckergehalt erleidet hier eine Änderung und damit der zuckerfreie Extrakt.

Welche Zahl nun diesem in dem Malagaweine zukommen soll, lässt sich wohl am besten aus den Analysentabellen beantworten. Es finden sich hier bei den dunklen Sorten, wenn ich von den Fälschungen und Kunstprodukten absehe 2,18—5,822 grm in 100 Ccm Wein und bei den hellen 2,612—5,527 (mit einer Ausnahme von 1,76).

Die Schweizer analytischen Chemiker (54) hatten die Forderung aufgestellt

für helle Malagasorten nicht unter 2 grm

„ dunkle „ „ „ 3 „ zuckerfeien Extrakt, zu verlangen (Zucker als Dextrose, Extrakt nach Schulze-Ostermann).

Wenn ich nun anf die dunklen Weine nach dieser Richtung nicht näher eingehe, so liegt das daran, dass bei einer sehr grossen Anzahl der gefertigten Analysen eine Zuckerbestimmung nicht vorgenommen worden ist, aber bei hellen Malaga glaube ich, dürfe man ohne Bedenken einen zuckerfreien Extrakt von 3 grm in 100 Ccm fordern, denn die einzige verzeichnete Ausnahme mit 2,612 grm gehört einem noch nicht zum Versandt reifen Wein an, der nach mehrjährigen Lagern durch die dabei eintretende Verdunstung schon die genügende Konzentration erlangen wird.

Die Mineralbestandteile betragen, von den sehr armen Weinen Nr. 40 abgesehen, und mit Ausnahme der Nr. 45 stets über 0,3 in 100 Ccm; dabei kommt der Phosphorsäure selbstredend die grösste Bedeutung zu.

Ich lasse eine vergleichende Zusammenstellung der in hellen Malagaweinen gefundenen Extrakt- Asche- und Phosphorsäuremengen folgen.

zuckerfreier Extrakt:	Mineralbestandteile:	Phosphorsäure:
4,34	0,319	0,0884
4,1	0,398	0,0884
1,76	0,18	0,02
5,527	0,5717	0,03
4,15	0,304	0,0701
4,35	0,398	0,0224
4,15	0,344	0,0543
4,38	0,3753	0,028
3,63	0,268	0,0356
3,53	0,322	0,038
3,026	0,0352	0,0275
3,35	0,3548	0,0245
4,56	0,432	0,03806
4,74	0,4464	0,0459
4,91	0,494	0,0477

zuckerfreier Extrakt:	Mineralbestandteile:	Phosphorsäure:
3,014	0,3684	0,0153
3,15	0,378	0,01885
2,612	0,3808	0,02611
3,412	0,356	0,0214

Die dunklen Malagaweine weisen Phosphorsäure von 0,033 bis 0,0588 grm in 100 Ccm auf, einmal sogar 0,0831; bei den hellen finden wir — abgesehen von den nicht versandtreifen einjährigen bezw. zweijährigen Weine mit 0,0153 und 0,01885 — 0,02—0,05717, so dass als unterste Grenze für dunkle Weine 0,03 und für helle 0,02 Phosphorsäure in 100 Ccm Wein zu fordern den thatsächlichen Verhältnissen weitgehend Rechnung tragen dürfte, soferne man nicht den Phosphorsäuregehalt proportional dem Gehalt an zuckerfreien Extrakt stellen will.

Die Feststellung des Schwefelsäuregehaltes hat in den meisten Fällen unbedeutende Mengen ergeben; wo wirklich grössere Zahlen gefunden wurden, haben sie nie die 2 grm K_2SO_4 im Liter entsprechende Menge erreicht.

Auch den Chlorgehalt habe ich in einigen Weinen festgestellt.

R. Gscheidlen (55) giebt für Malagaweine 11—12 milligramm NaCl. an; ich habe 14—20 milligramm gefunden, allerdings bei ziemlich konzentrierten Weinen.

Der Säurebestimmung wird bei Süssweinen ebenfalls grosser Wert beigelegt, deshalb weil namentlich die flüchtige Säure durch die Lagerung bei hoher Temperatur zunimmt.

Die vorliegenden dunklen Weine besitzen 0,35—0,8225 Gesamtsäure, flüchtige Säure ist nur vereinzelt bestimmt mit 0,132—0,185; bei denselben Weinen sind die Zahlen für Gesamtsäure 0,375—0,69 und flüchtige S. 0,086—0,2556.

Wenig Angaben finden sich in der Literatur über den Stickstoffgehalt der Malagaweine, nur im Handbuche von Bujard & Bayer führt eine Tabelle denselben zu 0,04 in 100 Ccm auf; ich selbst habe 0,035—0,0434 gefunden.

Ein Ueberblick über alle bei den vorgenommenen Analysen gewonnenen Erfahrungen lässt mich, unter Berücksichtigung der auf der Landshuter Versammlung gestellten und genehmigten Anträge für die Malagaweine die folgende Begrenzung empfehlen:

1) Die zu uns kommenden hellen Malagaweine zeigen einen Minimalgehalt von 3 grm zuckerfreien Extrakt in 100 Ccm Wein.

   Der Zucker ist als Invertzucker, Extrakt indirekt mit Benützung der Halenke Möslinger'schen Tabelle zu bestimmen.

In Weinen mit mehr als 4 grm zuckerfreiem Extrakt und solchen mit einem Ueberschuss von 3 grm Lävulose über die Dextrose in 100 Ccm Wein muss der Gesamtzucker nach der Methode von Soxhlet-Sachsse aus Dextrose und Lävulose berechnet werden. Bei allen anderen Fällen kann dies unter Benützung des Allihn-Meisel'schen Verfahrens unter Zuhilfenahme der Polarisation geschehen, wobei die Halenke und Möslinger-Formel anzuwenden ist.

2) Der Phosphorsäuregehalt kann zu 0,03 nicht durchwegs verlangt werden, da auch zweifellos echte helle konzentrierte Weine einen solchen bis 0,02 herab besitzen.

Die Phosphorsäurebestimmung ist nach vorgenommener Vergährung auszuführen.

Benützte Litteratur.

1) E. List. Vortrag über Medizinalweine. Archiv für Hygiene V. 1886. — 306.
2) Freiherr von Babo. Handbuch des Weinbaues
3) Fresenius. Zeitschrift für analytische Chemie XXXVI II. Seite 108.
4) A. Zweifel, Malaga und seine Weinproduktion und seine Weine 1882. Seite 12.
5) E. Borgmann. Anleitung zur chemischen Untersuchung des Weines Seite 14.
6) W. Fresenius. Zeitschrift für analytische Chemie XXXVI Heft II 116.
7) Halenke u. Möslinger, Beiträge zur Analyse von Most und Wein, Zeitschrift für analytische Chemie XXXIV, 270.
8) von Raumer, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1898 H. I.
9) Barth, Bericht über die XVI. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Landshut S. 3.
10) Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie XXXII, S. 1.
11) Barth, Bericht über die Jahresversammlung bayer. Vertreter der angewandten Chemie 1897 in Landshut.
12) E. Borgmann, Anleitung zur chemischen Analyse des Weines 1881. S. 78 bezw. 132.
13) F. Glaser und H. Mühle, Chemiker-Zeitung 1896. — 75.
14) E. Borgmann, Weinanalyse, II. Auflage S. 130.
15) W. Thörner und R. Uster, Forschungsberichte 1897 S. 55 ff.
16) von Rauner, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 1898 H. I.
17) Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie. 1889.
18) Barth, s. Nr. 11.
19) E. List, Forschungsberichte 1889. S. 82.
20) A. Hilger, Vortrag auf der V. Wanderversammlung bayer. Apotheker in München (über Medizinal- und Süssweine.).
21) A. Bornträger. Zeitschrift für angewandte Chemie 1892. — 358.
22) R. Kayser. Bericht über die V. Versammlung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie.
23) König, Zeitschrift für analytische Chemie 1895. — 286,
24) Barth, Forschungsberichte 1895 II 21.
25) Barth, Bericht über die XVI. Versammlung bayer. Vertreter der angewandten Chemie in Landshut.
26) Sieben, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie für das deutsche Reich 1885—121.
27) Dammüller, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie für das deutsche Reich XXXVIII, 751.

28) Weichmann, Zeitschrift des Vereins für Zuckerindustrie des deutschen Reiches XLI, 727 (1891).
29) C. Neubauer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 18. 827.
30) Roessler, Kurzer Bericht der k. k. Station Klosterneuburg 1887.
31) A. Bornträger, Vierteljahresschrift 1890. — 47.
32) Barth, Forschungsberichte 1894 I—205.
33) König, Chemikerzeitung 1895.—999.
34) Seyda und Woy. Zeitschrift für analytische Chemie 1895.—286.
35) Barth, s. Nr. 11.
36) Barth, Forschungsberichte 1895 II 21.
37) Kjeldahl, Zeitschrift für analytische Chemie 1895. Referat.
38) Barth, s. Nr. 11.
39) Fahrnsteiner, Forchungsberichte 1897. 7 S. 169 ff.
40) Bremer, ebenda.
41) C. Killing, Zeitschrift für analytische Chemie 1894. S. 131.
42) Scheibler, Zeitschrift für Zuckerindustrie 9—820.
43) Nihoul, Chemikerzeitung 17—500, 18—881.
44) Grünhut, Chemikerzeitung 1894 XVIII, 447.
45) Lehmann, Mitteilung der medizinisch-physikalischen Gesellschaft. Würzburg, am 11. März 1897.
46) Striegler, Zentralblatt für Zuckerindustrie d. W. und chem. Rundschau I 1897.
47) Hünnmann, Forschungsberichte 18.
48) Tollens. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1896. — 29—120 ff.
49) E. Bauer, Forschuugsberichte 1896, S. 1.
50) Fresenius, Bericht über die Versammlung bayer. Vertreter der angewandten Chemie 1897 in Landshut.
51) Beschlüsse der schweizer analytischen Chemiker auf der Hauptversammlung in St. Gallen am 29./30. IX. 1890.
52) E. List, Bericht über die V. Versammlung der fr. Vereinigung in Würzburg 1887 (Berlin).
53) Barth s. Nr. 11.
54) Beschlüsse etc. f. Nr. 51.
55) R. Gscheidelen, Chemikerzeitung 1886. S. 76.
56) Fresenius, Analysen aus den Beiträgen zur Kenntnis der Süd- und Süssweine XXXVI. Heft, 2. Seite 134—135.